

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PREPARATION PROCESS OF HIGH-MOLECULAR-WEIGHT ALIPHATIC POLYESTER POLYMER

Patent number: JP2001131274  
Publication date: 2001-05-15  
Inventor: MASUDA TAKASHI; SO AMIN; NAKAYAMA KAZUO  
Applicant: NATL INST OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY METI;; MASUDA TAKASHI;; NAKAYAMA KAZUO  
Classification:  
- international: C08G63/84  
- european:  
Application number: JP19990315871 19991105  
Priority number(s):

### Abstract of JP2001131274

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for preparing a high-molecular-weight aliphatic polyester having a practically sufficient molecular weight and an excellent mechanical strength in the presence of an inexpensive catalyst in an industrially advantageous way.

SOLUTION: An aliphatic polyester polymer is prepared by a polycondensation reaction of (i) a mixture of an dicarboxylic acid or its diester and an aliphatic diol or (ii) the preparatorily condensed material of the mixture in the presence of an aluminum catalyst for an ester exchanging reaction and its co-catalyst. As the co-catalyst, a releasing compound is used.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131274

(P2001-131274A)

(43) 公開日 平成13年 5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース (参考)

C 0 8 G 63/84

C 0 8 G 63/84

4 J 0 2 9

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-315871

(22) 出願日 平成11年11月 5日 (1999.11.5)

(71) 出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(71) 出願人 598004413

増田 隆志

千葉県我孫子市並木9-26-4

(71) 出願人 598004402

中山 和郎

茨城県牛久市刈谷町2-74-42

(74) 上記2名の代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子量化脂肪族ポリエステル系重合体の製造法

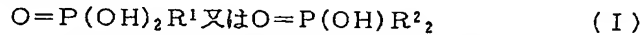
(57) 【要約】

【課題】 実用上十分な程度の分子量をもち、また機械的強度の優れている高分子量脂肪族ポリエステル系重合体を安価な触媒の存在下に工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 (i) 脂肪族ジカルボン酸又はそのジエステルと脂肪族ジオールとの混合物又は (ii) 該混合物の予備縮合物を反応原料として用い、この反応原料をエステル交換反応用アルミニウム系触媒とその助触媒の存在下で重縮合反応させる方法であって、該助触媒として、プロトン放出性化合物を用いることを特徴とする脂肪族ポリエステル系重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 脂肪族ジカルボン酸又はそのジエステルと脂肪族ジオールとの混合物又は(ii) 該混合物の予備縮合物を反応原料として用い、この反応原料をエステル交換反応用アルミニウム系触媒とその助触媒の存在下で重縮合反応させる方法であって、該助触媒として、プロトン放出性化合物を用いることを特徴とする脂肪族ポリエステル系重合体の製造方法。



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は脂肪族基又は芳香族基を示す)



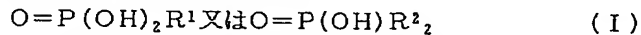
(式中、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は脂肪族基又は芳香族基を示す)

【請求項3】 該アルミニウム系触媒に対する該助触媒のモル比が、0.005～2の範囲にある請求項1又は2の方法。

【請求項4】 該反応原料が、(i) 脂肪族ジカルボン酸又はそのジエステルと脂肪族ジオールと補助成分とからなり、該補助成分が、該脂肪族ジカルボン酸又はそのジエステル及び／又は該脂肪族ジオールに対して反応性を有する官能基を少なくとも2個含有する脂肪族系及び／又は芳香族系化合物の中から選ばれる少なくとも1種である混合物又は(ii) 該混合物の予備縮合物である請求項1～3のいずれかの方法。

【請求項5】 該補助成分が、オキシカルボン酸系化合物、炭酸エステル、3価以上の多価アルコール及びポリオキシアルキレングリコールの中から選ばれる少なくとも1種である請求項4の方法。

【請求項6】 該補助成分の割合が、生成する重合体に



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は脂肪族基又は芳香族基を示す)



(式中、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は脂肪族基又は芳香族基を示す)

【請求項9】 該アルミニウム系触媒に対する該助触媒のモル比が、0.005～2の範囲にある請求項6の方法。

【請求項10】 該反応原料が、(i) オキシカルボン酸系化合物と補助成分とからなり、該補助成分が該オキシカルボン酸系化合物に対して反応性を有する官能基を少なくとも2個含有する脂肪族系及び／又は芳香族系化合物の中から選ばれる少なくとも1種である混合物又は(ii) 該混合物の予備縮合物である請求項8又は9の方法。

【請求項11】 該補助成分が、炭酸エステル、3価以上の多価アルコール及びポリオキシアルキレングリコールの中から選ばれる少なくとも1種である請求項10の方法。

【請求項12】 該補助成分の割合が、該オキシカルボン酸系化合物に対するモル比で0.3以下である請求項10又は11の方法。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかの方法で得

【請求項2】 該プロトン放出性化合物が、(i) 下記一般式(I)で表される有機ホスホン酸、(ii) 下記一般式(II)で表される珪酸エステル、(iii) リン酸、(iv) リン酸水素アンモニウム、(v) スルホン酸基又は硫酸エステル基を有する脂肪族系及び／又は芳香族系化合物及び(vi) 硫酸の中から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1の方法。

含まれる全単量体成分に対するモル比で0.3以下の範囲にある請求項1～5のいずれかの方法。

【請求項7】 (i) オキシカルボン酸系化合物又は(ii) その予備縮合物を反応原料として用い、この反応原料をエステル交換反応用アルミニウム系触媒と助触媒の存在下で重縮合反応させる方法であって、該助触媒として、プロトン放出性化合物を用いることを特徴とする脂肪族ポリエステル系重合体の製造方法。

【請求項8】 該プロトン放出性化合物が、(i) 下記一般式(I)で表される有機ホスホン酸、(ii) 下記一般式(II)で表される珪酸エステル、(iii) リン酸、(iv) リン酸水素アンモニウム、(v) スルホン酸基又は硫酸エステル基を有する脂肪族系及び／又は芳香族系化合物及び(vi) 硫酸の中から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項7の方法。

られた脂肪族ポリエステル系重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂肪族ポリエステル系重合体の製造方法及びその方法により得られた脂肪族ポリエステル系重合体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリオレフィンや芳香族ポリエステル等の合成高分子は、日常生活に欠かせない材料として大量に使われているが、これらの合成高分子は、自然環境では難分解性であることから、廃棄高分子の増加に伴って環境問題が顕在化している。このため、生分解性プラスチックの開発が進められており、生分解性を有する高分子として、脂肪族ポリエステルが注目されている。しかし、従来の脂肪族ポリエステルはコストや機械的強度等で解決すべき問題が多い。例えば、ポリヒドロキシブチレートは融解温度が高く、性能の良いポリエステルであるが、融解温度と分解温度の差が少ないことから、成形

時に熱分解して性能低下や臭気発生等の問題を起し易い上に、微生物を用いて生産される高分子なので生産性が低く、コスト高である。また、ポリカプロラクトンは現在工業生産されている数少ない脂肪族ポリエステルであるが、融解温度が約60℃にすぎないことから用途が制限される。さらに、ヒドロキシカルボン酸の重合体は生分解性の良い重合体として注目されており、特に乳酸の重合体は生体吸収材料に使われるほど生体親和性の重合体であるが、これらはその製造工程が複雑である。

【0003】上記の脂肪族ポリエステルの製造や性能に関する諸問題を解決するため、脂肪族ジカルボン酸又はその無水物とグリコールとの重縮合で得られるポリエステルが注目されている。このポリエステルの製造法は古くから知られており、酸としてはコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカジカルボン酸等を使い、グリコールにはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等を使う方法が報告されている。そして、コハク酸を原料とする重合体は融解温度が70℃以上と報告されている。しかし、このような重合体はいずれも数平均分子量が数千程度なので、フィルムや繊維にできる程度の機械的強度がない。

【0004】最近、脂肪族ポリエステルが生分解性プラスチックとして脚光を浴びており、そのため下記のように数平均分子量が大きく機械的強度の高いポリエステル製造法が多数提案されている。しかし、これらの提案では、いずれも製造工程が増える等の問題もあり、充分満足できる方法は見当らない。特開平4-189822号公報及び特開平4-189823号公報によれば、脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体とグリコールとから数平均分子量1.5万程度の脂肪族ポリエステルを製造し、これをジイソシアネートで架橋して分子量を増やす方法が示されている。しかし、この方法ではマイクロゲルが生成して重合体品質を低下させる等の問題がある。また、特開平5-287041号公報及び特開平5-287042号公報によれば、脂肪族ジカルボン酸とグリコールと多価イソシアネートの3者を共重合し、これによって数平均分子量が高く、分子量分布の広い高分子を得ている。この高分子は、分子量が高く、機械的強度が大きい上に、分子量分布が広いことから熔融粘度が高く、フィルム等の成形品を製造するのに好適である。同様な目的で、特開平5-287068号公報には、前記3成分の他に3,3,4,4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物を加えた4成分共重合体が、特開平5-295071号公報には前記3成分の他にペンタエリスリトール等の多価アルコールを加えた4成分共重合体が提案されている。しかし、これらの共重合体にはゲルが生成する等の問題がある。このほか、特開平6-192374号公報には、脂肪族ジカルボン酸とグリコールと多価アルコール又は多価カルボン酸とから低分子量脂肪族ポリエス

テルを合成し、これに末端がイソシアネート基となっている脂肪族ポリエステルを反応させ、マイクロゲル不含の高分子量重合体を得る方法が提案されている。しかし、この方法では更に製造工程が増加するという難点がある。

【0005】そこで特開平8-143656号公報によれば、脂肪族ジカルボン酸ジエステルと脂肪族グリコールにさらにカーボネート化合物を共重合させ、脂肪族ポリエステルカーボネートにすることにより、生分解性を向上させることができ、さらにその共重合比を変化させることにより生分解性を制御できることが提案されている。しかしながら、このポリエステルカーボネートの場合、カーボネート化合物を共重合することにより機械的強度の低下が見られる。

【0006】一方、脂肪族ポリエステル系重合体の製造方法においては、チタン系触媒、例えばチタンテトライソプロポキシド等の一般的なエステル交換反応用触媒が用いられている(米国特許5504148(1996))。しかしながらTiは高価な金属であり、脂肪族ポリエステル系プラスチックのニーズ拡大のためには、より安価な触媒の開発が望まれている。また、土壌中等の環境中で分解される脂肪族系生分解性プラスチックの場合、プラスチック中に含まれる触媒成分についても環境への影響を考慮する必要がある。土壌中には酸化アルミニウムが主成分として含まれており、酸化Alへ無機化されるAl系触媒の使用は、環境保全の観点から意義が大きい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、実用上十分な程度の分子量をもち、また機械的強度の優れている高分子量脂肪族ポリエステル系重合体を安価な触媒の存在下に工業的に有利に製造する方法及びそれから得られた重合体を提供することをその課題とする。

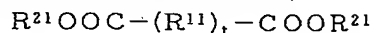
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、(i)脂肪族ジカルボン酸又はそのジエステルと脂肪族ジオールとの混合物又は(ii)該混合物の予備縮合物を反応原料として用い、この反応原料をエステル交換反応用アルミニウム系触媒とその助触媒の存在下で重縮合反応させる方法であって、該助触媒として、プロトン放出性化合物を用いることを特徴とする脂肪族ポリエステル系重合体の製造方法が提供される。また、本発明によれば、(i)オキシカルボン酸系化合物又は(ii)その予備縮合物を反応原料として用い、この反応原料をエステル交換反応用アルミニウム系触媒と助触媒の存在下で重縮合反応させる方法であって、該助触媒として、プロトン放出性化合物を用いることを特徴とする脂肪族ポリエステル系重合体の製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、前記

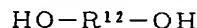
方法で得られた脂肪族ポリエステル系重合体が提供される。

【0009】

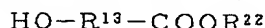
【発明の実施の形態】本発明の重合体を製造するには、



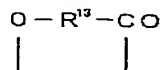
前記式中、 $R^{11}$ は炭素数1~12、好ましくは1~10の二価脂肪族基を示す。二価脂肪族基は、鎖状又は環状のものであることができ、また飽和又は不飽和のものであることができる。さらに、この二価脂肪族基は、その主鎖には、炭素の他、酸素等のヘテロ原子を含有することもできる。本発明で用いる好ましい二価脂肪族基は、炭素数1~12、好ましくは1~10のエーテル結合を含有していてもよいアルキレン基又はアルケニレン基や、アルキレンオキシ基又はオキシアルキレン基等である。二価脂肪族基の具体例を示すと、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_5H_{10}-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_7H_{14}-$ 、 $-C_8H_{16}-$ 、 $-C_9H_{18}-$ 、 $-C_{10}H_{20}-$ 、 $-C_{11}H_{22}-$ 等が挙げられる。 $t$ はゼロ又は1の数を示し、 $t$ がゼロの場合は、前記一般式(1)で表されるジカルボン酸成分は、シュウ酸( $HOOC-COOH$ )



前記式中、 $R^{12}$ は炭素数1~12、好ましくは2~10の二価脂肪族基を示す。この場合、二価脂肪族基は、鎖状又は環状のものであることができ、また飽和又は不飽和のものであることができる。さらに、この二価脂肪族基は、その主鎖には、炭素の他、酸素等のヘテロ原子を含有することもできる。本発明で用いる好ましい二価脂肪族基は、炭素数1~12、好ましくは2~10のエーテル結合を含有していてもよいアルキレン基又はアルケニレン基や、アルキレンオキシ基又はオキシアルキレン基等である。具体例としては、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_5H_{10}-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_7H_{14}-$ 、 $-C_8H_{16}-$ 、 $-C_9H_{18}-$ 、 $-C_{10}H_{20}-$ 、 $-C_{11}H_{22}-$  (ドデセニル)、 $-C_6H_{10}-$  (シクロヘキセニル)、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 等が挙げられる。その具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-



【化4】



前記一般式(3)において、 $R^{13}$ は、炭素数1~10、好ましくは2~8の二価脂肪族基を示す。この場合の二価脂肪族基は、前記 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ に関して示した各種のものであることができる。 $R^{22}$ は水素、低級アルキル基又はアリール基を示す。低級アルキル基としては、炭素数1~6、好ましくは1~4のアルキル基が挙げられる。アリール基としては、炭素数6~10、好ましくは6~8のもの、例えばフェニル基が挙げられる。前記オ

その反応主原料として脂肪族ジカルボン酸またはそのジエステルが用いられる。このものは、下記一般式(1)で表される。

【化1】

(1)

$H$ )を示し、 $t$ が1の場合には、ジカルボン酸成分は $R^{21}OOC-R^{11}-COOR^{21}$ で表されるジカルボン酸又はそのエステルを示す。前記一般式(1)において、その $R^{21}$ は、水素、低級アルキル基又はアリール基を示す。低級アルキル基としては、炭素数1~6、好ましくは1~4のアルキル基が挙げられる。アリール基としては、炭素数6~10、好ましくは6~8のもの、例えばフェニル基等が挙げられる。前記脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、ジグリコール酸等が挙げられる。

【0010】本発明の重合体を製造するには、その反応主原料として脂肪族ジオールが用いられる。このものは、下記一般式(2)で表される。

【化2】

(2)

ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

【0011】本発明においては、前記反応原料に対しては、必要に応じ、その補助成分として、前記脂肪族ジカルボン酸又はそのジエステル及び/又は脂肪族ジオールに対して反応性を有する官能基を少なくとも2個含有する脂肪族系及び/又は芳香族系化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を添加することができる。このような補助成分には、オキシカルボン酸系化合物、炭酸エステル、3価以上の多価アルコール、ポリオキシアルキレングリコール等が包含される。

【0012】前記オキシカルボン酸系化合物には、下記一般式(3)及び(4)で表される化合物が包含される。

【化3】

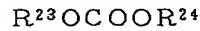
(3)

(4)

キシカルボン酸(3)としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアルキル酸、 $\alpha$ -オキシ酸、酪酸等が挙げられる。また、前記オキシカルボン酸はその2分子が結合した環状ジエステルであることができる。その具体例としては、グリコール酸から得られるもの(グリコリド)や、乳酸から得られるもの(ラクチド)等が挙げられる。

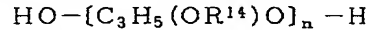
【0013】ラクトン化合物を示す前記一般式(4)に

において、 $R^{13}$ は、炭素数2～10、好ましくは、2～5の鎖状又は環状の二価脂肪族基を示す。この場合の二価脂肪族基には、飽和又は不飽和のアルキレン基が含まれる。前記ラクトンとしては、カプロラクトン、バレロ

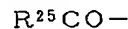


前記式中、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は低級アルキル基又はアリール基を示すが、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ がいずれも低級アルキル基の場合、相互に連結して環を形成してもよい。低級アルキル基としては、炭素数1～6、好ましくは1～4のアルキル基が挙げられる。アリール基としては、炭素数6～10、好ましくは6～8のもの、例えば、フェニル基等が挙げられる。

【0015】前記多価アルコールは、水酸基を3個以上



式中、 $R^{14}$ は水素又はアシル基を示し、 $n$ はグリセリンの平均重合度を示す。アシル基としては、下記一般式



前記式中、 $R^{25}$ は脂肪族基であり、その炭素数は1～20、好ましくは1～12、好ましくは1～6である。その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ドデシル、オクタデシル等が挙げられる。グリセリンの平均重合度 $n$ は2以上で、上限は30



前記式中、 $AO$ は炭素数2～4のアルキレンオキシ基を示し、その具体例としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ及びそれらの混合アルキレンオキシ等が挙げられる。前記 $m$ は $(AO)$ の平均重合度を示し、2～10の数、好ましくは2～5の数を示す。

【0018】本発明においては、補助成分としては、前記の化合物の他、りんご酸、クエン酸等のオキシ多価カルボン酸、ジイソシアネート、オルトギ酸エステル、テレフタル酸、ポリエチレンテレフタレート等を用いることができる。

【0019】前記補助成分は、生成する重合体の生分解性や物性の制御する目的で用いられる。その使用量は、生成する重合体中に含まれるジカルボン酸やジエステル等の全単量体成分に対するモル分率が0.3以下、好ましくは0.2以下となる割合である。

【0020】本発明で用いる前記脂肪族ジカルボン酸又はそのジエステル、脂肪族ジオール及び必要に応じて補助成分の混合物からなる反応原料において、その脂肪族ジオールの使用割合は、反応原料中に含まれる全カルボン酸又はそのジエステル1モル当り、1～2モル、好ましくは1.01～1.6モルの割合である。

【0021】本発明で用いる前記オキシカルボン酸系化合物の使用割合は、生成する重合体中に含まれる全エステル部に対するそのオキシカルボン酸系化合物に由来するエステル部（オキシカルボン酸エステル部）のモル分率が0.02～0.3、好ましくは0.05～0.2の範囲になるような割合である。

ラクトン、ラウロラクトン等が挙げられる。

【0014】前記炭酸エステルは、下記一般式(5)で表される。

【化5】

(5)

有する脂肪族化合物である。このような多価アルコールには、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン系化合物、ペンタエリスリトール等が含まれる。多価アルコール中に含まれる水酸基の数の上限値は特に制約されないが、通常、6程度である。

【0016】前記ポリグリセリン系化合物は、下記一般式(6)で表される。

【化6】

(6)

(7)で表される脂肪族アシル基が含まれる。

【化7】

(7)

程度である。一般的には、 $n$ は2～10である。

【0017】前記ポリオキシアルキレングリコールは、下記一般式(8)で表される。

【化8】

(8)

【0022】本発明で用いる前記炭酸エステルの使用割合は、生成する重合体中に含まれる全エステル部に対するその炭酸エステルに由来するエステル部（炭酸エステル部）のモル分率が0.02～0.3、好ましくは0.05～0.2の範囲になるような割合である。

【0023】本発明で用いる前記グリコール酸、ジグリコール酸又はそのエステル等のオキシカルボン酸系化合物の使用割合は、生成する重合体中に含まれる全エステル部に対するそのオキシカルボン酸系化合物に由来するエステル部のモル分率が0.02～0.3、好ましくは0.05～0.2の範囲になるような割合である。

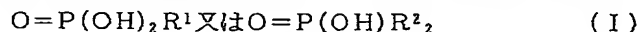
【0024】本発明で用いる前記多価アルコールの使用割合は、生成する重合体中に含まれる全エステル部に対するその多価アルコールに由来するエステル部のモル分率が0.0005～0.005、好ましくは0.001～0.004の範囲になるような割合である。

【0025】本発明で補助成分として用いるテレフタル酸、ポリエチレンテレフタレートの場合、その使用割合は、全エステル部に対するテレフタル酸単位のモル分率が0.01～0.35、好ましくは0.05～0.20の範囲になるような割合である。

【0026】本発明で用いる反応原料は、前記一般式(3)及び(4)で表されるオキシカルボン酸系化合物の中から選ばれる少なくとも1種からなるものであることができる。この反応原料は、必要に応じ、そのオキシカルボン酸系化合物に対して反応性を有する官能基を少なくとも2個含有する脂肪族系及び／又は芳香族系化合

物の中から選ばれる少なくとも1種を含有することができる。前記補助成分には、炭酸エステル、3価以上の多価アルコール及びポリオキシアルキレングリコール等が包含される。その具体例としては、前記に示したものが挙げられる。さらに、他の補助成分として、りんご酸、クエン酸等のオキシ多価カルボン酸、ジイソシアネート、オルトギ酸エステル、テレフタル酸、ポリエチレンテレフタレート等を用いることができる。前記補助成分は、生成する重合体の生分解性や物性の制御を目的として用いられる。その使用量は、生成する重合体中に含まれる全単量体成分に対するモル比で0.3以下、好ましくは0.2以下となるような割合である。

【0027】本発明では、前記反応原料を重縮合反応さ



(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は脂肪族基又は芳香族基を示す)



(式中、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は脂肪族基又は芳香族基を示す)

有機ホスホン酸を示す前記一般式(I)において、その脂肪族基には、鎖状及び環状のものが包含され、その炭素数は1~12、好ましくは1~10である。また、その芳香族基には、炭素数6~12、好ましくは6~10のアリール基及び炭素数7~12、好ましくは7~10のアラルキル基が包含される。前記有機ホスホン酸の具体例としては、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、メチルホスホン酸、n-ブチルホスホン酸、シクロヘキシルホスホン酸等が挙げられる。珪酸エステルを示す前記一般式(II)において、その脂肪族基には、鎖状及び環状のものが包含され、その炭素数は1~12、好ましくは1~10である。また、その芳香族基には、炭素数6~12、好ましくは6~10のアリール基及び炭素数7~12、好ましくは7~10のアラルキル基が包含される。前記珪酸エステルの具体例としては、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジフェノキシジエトキシシラン等が挙げられる。

【0028】前記リン酸( $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_3$ )又は反応系内でリン酸を生成する化合物を含む。前記リン酸水素アンモニウムとしては、リン酸一水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム等が挙げられる。

【0029】前記スルホン酸基又は硫酸エステル基を有する脂肪族基及び/又は芳香族系化合物において、その脂肪族基及び芳香族基としては、前記有機ホスホン酸に関して示したものが挙げられる。このようなプロトン酸の具体例としては、パラトルエンスルホン酸、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、エチル硫酸等が挙げられる。

【0030】本発明で助触媒として用いる前記化合物は、脂肪族ポリエステル系重合体製造用助触媒成分として優れた作用を示し、アルミニウム系触媒と組み合わせることによりコスト的に有利に高分子量脂肪族系ポリエステルを製造できる。また、土壌中等の環境中で分解される脂肪族系生分解性プラスチックの場合、プラスチック

せる場合に、アルミニウム系エステル交換反応用触媒を用いるとともに、その助触媒として、プロトン放出性化合物を用いる。このプロトン放出性化合物とは、水中において、プロトン( $\text{H}^+$ )を放出することのできる化合物を意味する。このようなものとしては、プロトン酸やその誘導体等の従来公知の各種のものを用いることができるが、本発明の場合、特に、(i)下記一般式(I)で表される有機ホスホン酸、(ii)下記一般式(II)で表される珪酸エステル、(iii)リン酸、(iv)リン酸水素アンモニウム、(v)スルホン酸基又は硫酸エステル基を有する脂肪族系及び/又は芳香族系化合物及び(vi)硫酸の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を好ましく用いることができる。

ク中に含まれる触媒成分についても環境への影響を考慮する必要がある。土壌中には酸化アルミニウムが主成分として含まれており、酸化アルミニウムへ無機化されるアルミニウム系触媒の使用は、環境保全の観点から意義が大きい。

【0031】本発明で用いる助触媒の使用量は、アルミニウム系触媒に対するモル比で、0.005~2、好ましくは0.01~1.1の割合である。

【0032】本発明で用いるエステル交換反応用アルミニウム系触媒(エステル化触媒)としては、従来公知の各種のものが用いられる。このようなアルミニウム系触媒としては、ラウリン酸アルミニウム、アルミニウムラクトート、ヒドロキシアリミニウムジアセテート、ヒドロキシアリミニウムジシクロヘキサンプチレート、ジヒドロキシステアリン酸アルミニウム等のカルボン酸アルミニウム、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-tert-ブトキシド、アルミニウムフェノキシド等のアルミニウムアルコラートの他、アルミニウムアセチルアセトナート等を挙げることができる。

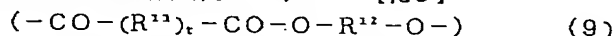
【0033】これらのエステル交換反応用アルミニウム系触媒は、単独で用いても、従来公知のチタン、鉄、亜鉛等の1種又は2種以上を組合せて用いてもよい。また、アルミニウム系触媒は、反応原料中に含まれるカルボキシ基含有化合物の合計量1モルに対して、 $10^{-7}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-4}$ ~ $5 \times 10^{-3}$ モルの割合で用いることが好ましい。この範囲より触媒量が少なくなると反応がうまく進行せず反応に長時間を要する。この範囲より多くなると重合時のポリマーの熱分解、架橋等の原因となり、また、ポリマーの成形加工において熱分解等の原因となり好ましくない。

【0034】本発明により脂肪族ポリエステル系重合体を製造するための1つの方法においては、反応原料をエ



エステル交換反応用アルミニウム系触媒とその助触媒の存在下で加熱し、重縮合反応させる。この反応においては、水や含OH化合物（アルコール等）が副生するが、その反応温度は、その反応副生物がメタノールの場合、常圧下での反応温度は100～300℃、好ましくは120～250℃である。また、副生物が水の場合、常圧下での反応温度は130～300℃、好ましくは145～250℃である。その反応圧は、常圧、減圧又はやや加圧であるが、好ましくは常圧である。本発明では、反応で生成する副生物は、これを反応系から除去する。このためには、その反応を副生物である水又は含OH化合物が気相に保持される温度及び圧力の条件で実施するとともに、その気相状態にある副生物を、反応系を減圧にしたり、窒素ガスを流通する等して、反応系から排出させる。また、その反応を、蒸留塔の結合した反応器（反応蒸留塔）を用いて行い、反応で生成した副生物をその蒸留塔から連続的に流出させる。このような反応において、高分子量の重合体を効率よく得るには、反応がある程度進行して、副生物（水又はメタノール等のアルコール）の計算量の90%が得られた時点で、その反応温度を高めたり、圧力を減圧にする等反応条件を変えて、脂肪酸ジオールを脱離させながら重縮合させるのがよい。この場合の反応条件は、脱離する脂肪酸ジオールが気体として存在する条件であり、温度と圧力を調節することにより形成することができる。

【0035】本発明により脂肪酸ポリエステル系重合体を好ましく製造する他の方法は、予備重縮合工程（第1工程）と、その予備重縮合物を高分子量化させる高分子量化工程（第2工程）からなる方法である。前記予備重縮合工程においては、前記反応原料を、前記アルミニウム系触媒とその助触媒の存在化で重縮合反応させる。その反応温度は、その反応により生成する副生物が反応系に於いて気体として存在する温度である。その反応圧は、常圧、減圧又はやや加圧であるが、好ましくは常圧である。この反応で生成する副生物は、これを反応系から除去する。この反応においては、反応生成物中の副生物（水又はアルコール）が計算量の70～97%、好ましくは90～95%得られた時点で反応温度を高め、減圧下に重縮合させる。この場合の予備重縮合時間は1時\*



で表されるエーテル基含有エステル部を含有するとともに、下記一般式(10)



で表されるオキシカルボン酸エステル部をモル分率0.01～0.3、好ましくは0.05～0.2の割合で含む



で表される炭酸エステル部をモル分率0.01～0.3、好ましくは0.05～0.2の割合で含む。

【0039】本発明の重合体の他の態様は、下記一般式☆



\*間～5時間である。助触媒の仕込方法としては、予備縮合体（オリゴマー）生成反応開始時に触媒共存下に仕込む方法が好ましい。

【0036】次に、前記のようにして得られる予備重縮合反応生成物の高分子量化反応を行うために、その反応生成物にエステル交換反応用アルミニウム系触媒を加え、又は加えずに反応を継続する。この高分子量化工程においては、低分子量の縮合物の末端に結合する脂肪酸グリコールを脱離させながら縮合させて高分子量の縮合物を生成させる工程であり、この工程により、数平均分子量が4万以上の縮合物を生成させることができる。この場合の反応条件は、副生する脂肪酸グリコールが気体として存在し得る条件であればよい。この高分子量化工程は、前記予備重縮合工程を実施する反応装置と同じ装置または攪拌効率の良い重縮合装置で実施することができる。同じ装置を用いる場合は、予備縮合反応の終了後に、反応条件を変えて、例えば、反応温度を高くし、かつ反応圧を低くして、予備縮合体の縮合反応を行えばよい。その反応圧は常圧ないし減圧であるが、減圧の使用が好ましい。減圧を採用する場合、その圧力は、通常、0.005～5 Torr、好ましくは1 Torr以下である。その圧力の下限値は、特に制約されないが、通常、0.01～1 Torr程度である。その反応時間は、2～60時間程度である。

【0037】本反応における反応原料中の脂肪酸ジカルボン酸成分及び脂肪酸ジオール成分等の反応原料成分の使用モル比を示すと次の通りである。

$$1. 0 \leq (B) / (A) \leq 1.6$$

$$0.02 \leq (C+D) / (A+C) \leq 0.30$$

$$0.02 \leq (A+D) / (A+C) \leq 0.20$$

前記式中、(A)は脂肪酸ジカルボン酸またはそのエステルの使用モル数、(B)は脂肪酸ジオールの使用モル数、Cはオキシカルボン酸系化合物及び炭酸エステル系化合物の使用モル数、Dは補助成分として用いるテレフタル酸等のカルボキシル基含有化合物の使用モル数を示す。

【0038】本発明の重合体の1つの態様は、下記一般式(9)

【化9】

★むか及び／又は下記一般式(11)

【化11】

☆(12)

【化12】

で表されるオキシカルボン酸エステル部を含むとともに、下記一般式 (13)



で表される炭酸エステル部をモル分率 0.01~0.

3、好ましくは 0.05~0.2 の割合で含む。

【0040】本発明の重合体は、実質的に線状構造を有し、ゲル構造を有しないもので、2万以上、好ましくは4万以上の数平均分子量を有するものである。その数平均分子量の上限値は約18万程度である。本発明の重合体は、生分解性を有し、またアルコール分解や、加水分解により原料回収可能であることから、良好なケミカルリサイクル性を有する高分子でもある。

#### 【0041】

【実施例】次に本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明する。脂肪族ポリエステル種々の物性値は下記の方法によって測定した。

(分子量及び分子量分布) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法を用いて標準ポリスチレンから校正曲線を作成し、数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) を求めた。溶離液はクロロホルムを用いた。

(熱的性質) 示差走査熱量分析装置 (DSC) により融解温度及びガラス転移点を求めた。また熱重量分析装置 (TG) により熱分解温度を求めた。

#### 【0042】実施例1

撹拌羽つき内容量 100ml の4つ口フラスコにコハク酸 180ミリモル、1とリン酸 0.04ミリモル、4-ブタンジオール 189ミリモル、Alイソプロポキシド 0.12ミリモルを仕込み、窒素雰囲気下、140℃で反応を開始し、徐々に240℃まで昇温し、水を流出させた(約1時間)。次いで、かき混ぜながら徐々に減圧にし、0.1 Torr で5.5時間反応を続けた。反応後、得られたポリマーの分子量を測定したところ Mn 6.6万で、Mw/Mn は1.64であった。

#### 【0043】実施例2

撹拌羽つき内容量 100ml の4つ口フラスコにコハク酸 180ミリモル、1, 4-ブタンジオール 184ミリモル、Alイソプロポキシド 0.12ミリモルとリン酸 0.04ミリモルを仕込み、窒素雰囲気下、140℃で反応を開始し、徐々に240℃まで昇温し、水を流出させた(約1時間)。次いで、かき混ぜながら徐々に減圧にし、0.1 Torr で5.0時間反応を続けた。反応後、得られたポリマーの分子量を測定したところ、Mn 6.6万、Mw 11.2万で、Mw/Mn は1.69であった。

#### 【化13】

(13)

#### 【0044】比較例1

撹拌羽つき内容量 100ml の4つ口フラスコにコハク酸 180ミリモル、1, 4-ブタンジオール 184ミリモル、Alイソプロポキシド 0.12ミリモルを仕込み、実施例2と同条件で重縮合を行ったところ、反応時間 6.5時間で分子量 Mn 6.4万で、重量平均分子量 Mw 10.3万で、Mw/Mn 1.61であった。Al触媒に対し助触媒としてのリン酸を用いないと、実施例2と比べ反応時間は増大し、分子量も低下した。

#### 【0045】比較例2

撹拌羽つき内容量 100ml の4つ口フラスコにコハク酸 180ミリモル、1, 4-ブタンジオール 184ミリモル、Alイソプロポキシド 0.12ミリモルとリン酸 0.60ミリモルを仕込み、窒素雰囲気下、140℃で反応を開始し、徐々に240℃まで昇温し、水を流出させた(約1時間)。次いで、かき混ぜながら徐々に減圧にし、0.1 Torr で29時間反応を続けた。反応後、得られたポリマーの分子量を測定したところ、Mn 4.2万、Mw 7.2万で、Mw/Mn は1.73であった。Al触媒に対して過剰のリン化合物を助触媒として用いると実施例2と比べ反応時間は長時間を要し分子量も低下した。

#### 【0046】実施例3

撹拌羽つき内容量 100ml の4つ口フラスコにコハク酸 180ミリモル、1, 4-ブタンジオール 184ミリモル、Alイソプロポキシド 0.12ミリモル及びリン酸二水素アンモニウム 0.04ミリモルを仕込み、窒素雰囲気下、140℃で反応を開始し、徐々に240℃まで昇温し、水を流出させた(約1時間)。次いで、かき混ぜながら徐々に減圧にし、0.1 Torr で5.3時間反応を続けた。反応後、得られたポリエステル分子量を測定したところ Mn 7.0万で、Mw/Mn は1.69であった。

#### 【0047】

【発明の効果】本発明の脂肪族ポリエステル系重合体は、高められた耐熱性(融解温度)を有するとともに、良好な機械的強度及び加工性を有し、成形材料として有利に使用することができる。また、安価なAl系触媒の使用により高分子量の重合体を合成できることから製造コスト改善の効果を有する。しかも、この高分子量脂肪族ポリエステルは、その脂肪族エステル結合に基づく生分解性とケミカルリサイクル性を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 増田 隆志

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 曹 阿民

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 中山 和郎

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

Fターム(参考) 4J029 AA01 AA03 AA05 AA08 AB04  
BA02 BA03 BA05 BA08 BD07A  
BF09 BF10 BF25 BF27 CA01  
CA02 CA04 CA06 CB06A  
CF07 EA02 EA03 EA05 EG07  
EG09 EG10 EH02 EH03 FC01  
FC03 FC08 FC16 FC17 HC04A  
HC05A HC06 JA191 JA25I  
JA261 JB131 JB171 JB182  
JC152 JC351 JC361 JC591  
JC711 JE162 JF221